

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-100882

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

C10M169/04  
C09K 5/04  
// (C10M169/04  
C10M105:32  
C10M105:18  
C10M139:00  
C10M105:48  
C10M125:26  
C10M107:34 )  
C10N 10:02  
C10N 30:06  
C10N 40:30  
C10N 60:14

(21)Application number : 05-193572

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1993

(72)Inventor : SASAKI UMEKICHI  
SUNAMI MOTOJI  
HASEGAWA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 04208933    Priority date : 05.08.1992    Priority country : JP

(54) OIL COMPOSITION FOR REFRIGERATOR USING FLUORINATED ALKANE REFRIGERANT,  
AND REFRIGERATOR FLUID COMPOSITION CONTAINING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refrigerator oil composition useful as an oil for a refrigerant-compressing refrigerator using a fluorinated alkane refrigerant and excellent in abrasion resistance by incorporating a specified amount of a boron compound as the essential constituent into a base oil composed mainly of an oxygen compound.

CONSTITUTION: A base oil composed mainly of an oxygen compound (e.g. a tetraester of a minute of 2-methylhexanoic acid and 2-ethylhexanoic acid with pentaerythritol) is mixed with an essential constituent comprising a boron compound (e.g. succinimide modified with boric acid) in an amount of 0.005-5.0wt.% based on the whole composition.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100882

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 1 0 M 169/04

C 0 9 K 5/04

// (C 1 0 M 169/04

105:32

105:18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-193572

(22)出願日 平成5年(1993)8月4日

(31)優先権主張番号 特願平4-208933

(32)優先日 平4(1992)8月5日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 佐々木 梅吉

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石

油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 角南 元司

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石

油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 長谷川 宏

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石

油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 フッ化アルカン冷媒用冷凍機油組成物、及び同組成物を含有する冷凍機用流体組成物

(57)【要約】

【目的】 フッ化アルカンを冷媒として用いる冷媒圧縮型冷凍機用の高い耐摩耗性を与える冷凍機油組成物を提供する。

【構成】 ポリグリコール、エステル等の含酸素化合物を主成分とする基油に、必須成分としてホウ素化合物を組成物全量基準で0.005~5.0重量%含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含酸素化合物を主成分とする基油に、必須成分としてホウ素化合物を組成物全量基準で 0.005～5.0 重量%含有させてなるフッ化アルカン冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項 2】 フッ化アルカンからなる冷媒 100 重量部に対して請求項 1 に記載の冷凍機油組成物 1～500 重量部を配合してなる冷凍機用流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、冷凍機油組成物及び同組成物と冷媒との混合物である冷凍機用流体組成物に関し、更に詳述すればフッ化アルカン系冷媒を使用する圧縮式冷凍機に用いる潤滑性の優れた冷凍機油組成物及び流体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、CFC-12 や HCFC-22 のような塩素含有冷媒を使用する冷凍機の潤滑油には、鉱油、アルキルベンゼン等の基油、またはそれらの混合物に、正りん酸エステルおよび／または亜りん酸エステル（特開昭 54-91502）、トリオレイルフォスフェート（特開昭 51-86506）、亜りん酸エステル（特開昭 54-139608）、トリクレジルフォスフェートおよび／またはトリフェニルフォスファイト（特開昭 55-27372）、正りん酸エステルおよび酸性亜りん酸エステル（特開昭 55-92799）、有機モリブデン化合物および酸性りん酸エステル（特開昭 59-75995）、チオフォスフェート（特開昭 61-293286）等を添加したものが知られている。

【0003】しかしながら、これらの潤滑油のうち、亜りん酸エステルを添加したものは、亜りん酸エステルが、冷凍機システム内に残存または進入する水分と反応してりん酸を生成し、このりん酸がシステム内の金属を腐食させる欠点があった。

【0004】また、チオフォスフェートを添加した潤滑油は、チオフォスフェートの熱分解生成物によってシステムの銅製配管やハーメチック型コンプレッサのモータ巻線等を腐食させる欠点があった。

【0005】これら従来の技術は、CFC-11、CFC-12、CFC-115、HCFC-22 等の塩素含有冷媒とともに用いられることを前提とするものである。即ち、本間らが日本潤滑学会第 34 期全国大会（予稿集（1989）D・9）で報告しているように、これら塩素含有冷媒を用いる冷凍機においては、システム内に多量に存在する冷媒の分子に化学結合している塩素自体が極圧剤として作用しているため、添加剤の極圧剤としての作用は特に重要ではない。このため、前記問題点があったにしろ、正りん酸エステル、亜りん酸エステル、酸性りん酸エステル、酸性亜りん酸エステル等の単独の添加で潤滑性は十分であった。

【0006】ところが、オゾン層破壊の元凶であるとされ規制の対象となっている CFC の代替冷媒であるフッ化アルカン冷媒を用いる圧縮式冷凍機においては事情が異なる。即ち、分子中に塩素原子を持たない HFC-32、HFC-125、HFC-134a、HFC-152a などのフッ化アルカン冷媒は極圧剤的な作用を全く持たないこと、フッ化アルカン用冷凍機油としては冷媒との相溶性を考慮してカルボン酸エステル油、ポリグリコール油、炭酸エステル等の含酸素系合成油などの極性の強い基油を用いるようになったため、極圧剤が作用し難くなったこと、最近の自動車用空調システムの圧縮機は軽量化・省エネルギー化を図るため摺動部分にアルミニウム合金（以下単にアルミニウムという）を多用するようになり、これに伴ない鉄対アルミニウムあるいはアルミニウム対アルミニウムの摺動部分が存在するようになったが、これらの対する極圧剤はまだ充分検討されていないこと、等の理由から、従来鉱油系冷凍機油に効果があつたりん酸エステル系添加剤は、フッ化アルカン冷媒系で用いた場合は十分な耐摩耗性効果を示していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、フッ化アルカンを冷媒とし、エステル系油またはポリアルキレングリコール系油等を冷凍機油として使用する場合の潤滑性について鋭意研究を重ねた結果、冷凍機油にホウ素化合物を含有せしめると、実用に供し得る優れた耐摩耗性を発揮することを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】従って、本発明はフッ化アルカン冷媒を用いるエステル系油、ネオ酸エステル系油、炭酸エステル系油、ポリアルキレングリコール系油等の含酸素化合物を基油とする冷凍機油の欠点である潤滑性の低さを克服した、フッ化アルカンを冷媒として用いる冷媒圧縮型冷凍機用の耐摩耗性の優れた冷凍機油組成物及び同組成物と冷媒との混合物である冷凍機用流体組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、含酸素化合物を主成分とする基油に、必須成分としてホウ素化合物を組成物全量基準で 0.005～5.0 重量%含有させてフッ化アルカン冷媒用冷凍機油組成物を構成するものである。

【0010】また本発明は、フッ化アルカンからなる冷媒 100 重量部に対して前記の冷凍機油組成物 1～500 重量部を配合してなる冷凍機用流体組成物である。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】この発明における冷凍機油組成物に用いる基油は、含酸素化合物を主成分とするものである。含酸素化合物としては、冷凍機油の基油として使用されているものであるならば、そのすべての使用が可能である。

具体的には、エステル、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、シリケート、ポリシロキサン、パーフロロエーテルなどが例示されるが、エステルあるいはポリグリコールが特に好ましく用いられる。

【0013】エステルとしては、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、ポリオール炭酸エステルなどが例示される。

【0014】二酸化エステルとしては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の炭素数5～10の二塩基酸と、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノールなどの直鎖または分枝アルキル基を有する炭素数1～15の一価アルコールとのエステルが好ましく用いられる。具体的には例えば、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ3-エチルヘキシルセバケートなどが挙げられる。

【0015】ポリオールエステルとしては、ジオールあるいは水酸基を3～20個有するポリオールと、炭素数6～20の脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。ここで、ジオールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオールなどが挙げられる。ポリオールとしては、具体的には例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリ-（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ-（ペンタエリスリトール）、トリ-（ペンタエリスリトール）、グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2～20量体）、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトースなどの糖類、ならびにこれらの部分エーテル化物、

およびメチルグルコシド（配糖体）などが挙げられる。脂肪酸としては、具体的には例えば、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸などの直鎖または分枝のもの、あるいは $\alpha$ 炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸などが挙げられる。ポリオールエステルは、遊離の水酸基を有していてもよい。なお、特に好ましいものは、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリ-（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ-（ペンタエリスリトール）、トリ-（ペンタエリスリトール）などのヒンダードアルコールのエステルで、具体的には例えば、トリメチロールプロパンカブプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネートなどが挙げられる。

【0016】コンプレックスエステルとは、脂肪酸および二塩基酸と、一価アルコールおよびポリオールとのエステルであって、これらの脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、ポリオールとしては、二塩基酸エステルおよびポリオールエステルのところで例示したものと同様のものが使用できる。

【0017】ポリオール炭酸エステルとしては、炭酸とポリオールとのエステルであって、ここでいうポリオールとしては、ポリオールエステルのところで例示したものと同様のもの、ジオールを単独重合あるいは共重合したポリグリコール、あるいは先に例示したポリオールにポリグリコールを付加したものなどが使用できる。

【0018】ポリグリコールとしては、ポリアルキレングリコール、そのエーテル化物、およびそれらの変性化合物等などが好ましく使用される。ポリアルキレングリコールとしては、ジオールを単独重合あるいは共重合したものが用いられ、ジオールとしては、ポリオールエステルのところで例示したものと同様のものが使用できる。また、ポリアルキレングリコールの水酸基をエーテル化したものも使用できる。ポリアルキレングリコールをエーテル化するための導入基の具体例としては、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノペンチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノヘプチルエーテル、モノオクチルエーテル、モノノニルエーテル、モノデシルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテルなどが挙げられる。ポリグリコールの変性化合物としては、ポリオールのポリアルキレングリコール付加物、あるいは

そのエーテル化物などが挙げられる。ここでいうポリオールとしては、ポリオールエステルのところ为例示したものと同様のものが使用できる。なお、上記ポリアルキレングリコールにおいて、構造の異なったジオールが共重合している場合、オキシアルキレン基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していても、ブロック共重合していてもよい。

【0019】本発明の組成物に使用するポリグリコールの分子量は特に限定されるものではないが、圧縮機の密封性をより向上させる点から数平均分子量が200~4000のものが好ましく、数平均分子量が300~3000のものがより好ましい。

【0020】これらの各種基油は、1種のみを使用も可能であり、2種以上の混合使用も可能である。なお、本発明に係わる含酸素化合物の好ましい動粘度は、100℃において2~150cSt、好ましくは4~100cStである。

【0021】本発明の組成物において、基油としては、上記含酸素化合物を単独で用いてもよい。さらに、必要に応じてCFC-12、HCFC-22等の塩素含有冷媒用冷凍機油に使用されている鉱油や合成油等を混合使用しても差し支えない。鉱油としては、例えば、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理を適宜組み合わせる精製したパラフィン系、ナフテン系などの基油が使用できる。また、合成油としては、例えば、ポリ $\alpha$ -オレフィン（ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマーなど）、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、またはこれらの2種以上の混合物などを使用することができる。この場合、上記含酸素化合物は、基油全量に対し、50重量%以上、好ましくは70重量%以上含まれていることが望ましい。また、この場合基油の好ましい動粘度の範囲は、100℃において2.0~150cStである。

【0022】本発明の組成物は、上記の基油に、ホウ素化合物が組成物全量基準で0.005~5.0重量%、好ましくは0.01~2.0重量%含有されていることが必要である。含有量が上記の範囲に達しない場合には、耐摩耗性の付与が劣る。含有量が上記の範囲を越える場合にはその含有量に比例して効果を生じない。

【0023】上記基油にホウ素化合物を含有させる方法は単に混合するだけでもよいが、基油への溶解性を高める目的で本発明に係るホウ素化合物を溶媒にあらかじめ溶解または分散させ、この溶液あるいは分散液を混合することにより含有させることもできる。この溶剤としては、1価アルコール、グリコール、セロソルブ類などが使用できる。具体的には例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコー

ル、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられる。

【0024】冷媒を使用する際において、本発明に係るホウ素化合物の冷媒への混合量は任意であるが、例えば溶媒とホウ素化合物の合計量に対し0.1~50重量%、好ましくは1~10重量%の量で混合することがで

きる。

【0025】本発明で使用されるホウ素化合物としては、例えば二塩基酸イミド、アミノアミド、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミン等の含窒素化合物、または高級アルコールエステル化合物等をホウ酸変性した化合物；ホウ酸エステル；ホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩；およびアルカリ（土類）金属ホウ酸塩を含有した油溶性塩、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0026】二塩基酸イミドとしては、こはく酸イミド、またはその誘導体が好ましく用いられる。具体的には分子量300～3000のポリブテン等のポリオレフィンを無水マレイン酸と反応させた後、テトラエチレンペンタミンなどのポリアミンを用いてイミド化したもの、あるいは得られたイミドにフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸を作用させて、残りのアミノ基を一部アミド化したものなどが挙げられる。ポリアミンを用いてイミド化したものは、ポリアミンの一端に無水マレイン酸が付加した、いわゆるモノタイプ、およびポリアミンの両端に無水マレイン酸が付加した、いわゆるビスタイプのものがある。

【0027】アミノアミドとしては、ポリアルキレンポリアミンを脂肪酸で一部アミド化したものなどが挙げられる。

【0028】ベンジルアミンとしては、分子量300～3000のプロピレンオリゴマー、ポリブテン等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドとポリアミンとを反応させる、いわゆるマンニッヒ反応により製造されたものなどが使用される。

【0029】ポリアルケニルアミンとしては、分子量300～3000のポリブテン等のポリオレフィンを塩素化し、これにアンモニア、ポリアミン等を反応させたものなどが挙げられる。

【0030】また、高級アルコールエステル化合物としては、 $C_8 \sim C_{20}$ の高級アルコールの $C_8 \sim C_{20}$ の高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。ここでいう $C_8 \sim C_{20}$ の高級アルコールとしては、具体的には例えば、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコールなどが挙げられ、一方、 $C_8 \sim C_{20}$ の高級脂肪酸としては、具体的には例えば、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸などが挙げられる。

【0031】本発明に用いるホウ素化合物としては、前

記二塩基酸イミド、アミノアミド、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミン等の含窒素化合物、あるいは高級アルコールエステル等に、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル等の化合物を反応（ホウ酸変性）させて得られたものが使用できる。

【0032】なおホウ酸変性の際に用いるホウ酸としては、具体的には例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸およびテトラホウ酸などが挙げられる。

【0033】ホウ酸変性の際に用いるホウ酸塩としては、具体的には例えば、ホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩などが挙げられ、より具体的には、例えばメタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過ホウ酸リチウムなどのホウ酸リチウム；メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸ナトリウム；メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウムなどのホウ酸カリウム；メタホウ酸カルシウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸三カルシウム、四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウムなどのホウ酸カルシウム；メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム、六ホウ酸マグネシウムなどのホウ酸マグネシウム；およびメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸アンモニウムなどが好ましく用いられる。

【0034】ホウ酸変性の際に用いるホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数1～6のアルキルアルコールとのエステルが挙げられ、より具体的には例えば、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチルなどが好ましく用いられる。

【0035】また、本発明でいうホウ素化合物であるホウ酸エステルとしては、例えば $C_8 \sim C_{20}$ の高級モノアルコール又は高級多価アルコールのホウ酸エステルが使用できる。より具体的には例えば、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコールなど高級モノアルコール、又はオクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、ドデカンジオール、トリデカンジオール、テトラデカンジオール、ペンタデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ヘプタデカンジオール、オクタデカンジオール、ノナデカンジオール、エイコサン

ジオール、オクタントリオール、ノナントリオール、デカントリオール、ウンデカントリオール、ドデカントリオール、トリデカントリオール、テトラデカントリオール、ペンタデカントリオール、ヘキサデカントリオール、ヘプタデカントリオール、オクタデカントリオール、ノナデカントリオール、エイコサントリオールなどの高級多価アルコールのホウ酸モノエステル、ホウ酸ジエステル、ホウ酸トリエステル、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0036】また本発明でいうホウ素化合物であるホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩としては、具体的には例えば、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過ホウ酸リチウムなどのホウ酸リチウム；メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸ナトリウム；メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウムなどのホウ酸カリウム；メタホウ酸カルシウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸三カルシウム、四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウムなどのホウ酸カルシウム；メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム、六ホウ酸マグネシウムなどのホウ酸マグネシウム；およびメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸アンモニウム；およびこれらの混合物などが挙げられる。なおこれらの化合物は結晶水を有するものであっても、また有していないものであっても、いずれも使用可能である。また本発明のホウ素化合物としてこれらホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩を用いる場合には、特に、上述したように、基油への溶解性を高める目的で冷媒にあらかじめ溶解または分散させた形で使用するのが好ましい。

【0037】また本発明でいうホウ素化合物であるアルカリ（土類）金属ホウ酸塩を含有した油溶性塩としては、具体的には例えば、中性のアルカリ（土類）金属スルフォネート、アルカリ（土類）金属サリシレート、アルカリ（土類）金属フェネート、アルカリ（土類）金属カルボキシレートなど油溶性有機酸中性アルカリ（土類）金属塩をアルカリ（土類）金属塩基の存在下でホウ酸、ホウ酸塩またはホウ酸エステルと反応させて得られるアルカリ（土類）金属ホウ酸塩含有油溶性塩や、過塩基性のアルカリ（土類）金属スルフォネート、アルカリ（土類）金属サリシレート、アルカリ（土類）金属フェネート、アルカリ（土類）金属カルボキシレートなどの油溶性有機酸塩基性アルカリ（土類）金属塩とホウ酸、ホウ酸塩またはホウ酸エステルとを反応させて得られるアルカリ（土類）金属ホウ酸塩含有油溶性塩などが挙げられる。

【0038】なお、ここでいうアルカリ金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、一方、アルカリ土類金属としては、具体的には、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどが挙げられる。またアルカリ（土類）金属塩基としては、これらアルカリ（土類）金属の水酸化物や酸化物などが挙げられる。さらにホウ酸、ホウ酸塩またはホウ酸エステルとしては、上述した含窒素化合物、あるいは高級アルコールエステル等のホウ酸変性の際に用いるホウ酸、ホウ酸塩またはホウ酸エステルと同様の化合物が使用できる。

【0039】本発明の組成物には冷凍機油としての性能をさらに向上させる目的で、酸性物質やラジカル等の活性物質の捕捉剤としてのフェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテルおよびエポキシ化植物油などのエポキシ化合物；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；正りん酸エステル、亜りん酸エステル、酸性りん酸エステル、酸性亜りん酸エステル、これらの塩化物、あるいはこれらのアミン塩等の極圧剤；高級アルコール類、高級脂肪酸類、脂肪酸エステル類等の油性向上剤；ベンゾトリアゾールなどの金属不活性化剤などを単独、または数種類組み合わせて配合させることも可能である。

【0040】本発明の冷凍機油組成物を使用する冷媒としては、具体的には、ジフルオロメタン（HFC-32）、トリフルオロメタン（HFC-23）、ペンタフルオロエタン（HFC-125）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、1, 1, 2-トリフルオロエタン（HFC-143）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、1, 1-ジフルオロエタン（HFC-152a）あるいはこれらの2種以上の混合物等のフッ化アルカン冷媒が挙げられる。

【0041】本発明の冷凍機油組成物が冷凍機において使用される場合には、通常、上記の冷媒との混合物である流体組成物の形で使用される。冷媒と冷凍機油組成物との混合割合は任意であるが、通常、冷媒100重量部に対して本発明の冷凍機油組成物が1～500重量部、好ましくは2～400重量部の割合で配合された状態で使用されるのが望ましい。

【0042】本発明の冷凍機油組成物は、冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機、ショーケース、ルームエアコン、カーエアコン、除湿機、化学プラントなどの冷媒圧縮式冷凍機を用いている機器に広く利用される。

【0043】

【実施例】以下、実施例と比較例により、本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれに何等限定されるものではない。

【0044】（実施例1～22および比較例1～8）本実施例および比較例に用いたホウ素化合物および基油を

以下に示す。

化合物A……ホウ酸変性コハク酸イミド

化合物B…… $C_{16}$ 、 $C_{18}$ アルコールの混合ホウ酸エステル ( $C_{16} : C_{18} = 50 : 50$ モル%)

化合物C……ホウ酸トリベンジル

化合物D……四ホウ酸カリウム ( $K_2 B_4 O_7 \cdot 4 H_2 O$ )

〔プロピレングリコールの5重量%溶液として使用〕

TCP……トリクレジルホスフェート

TOP……トリオクチルホスフェート

OAL……オレイルアルコール

STA……ステアリン酸

MOE……オレイン酸メチルエステル

エステル油……ペンタエリスリトールと2-メチルヘキサン酸および2-エチルヘキサン酸の混合テトラエステル (2-メチルヘキサン酸75モル%+2-エチルヘキサン酸25モル%)

PAG……ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、平均分子量1,300

変性PAG……ポリオキシプロピレングリコール、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエチルカーボネート (平均分子量2,000)

各実施例および比較例の組成物の組成を表1に示した。

これらの組成物について、以下に示す摩耗試験を行い、その結果も表1に併記した。

【0045】(摩耗試験) 高压容器内に各組成物および冷媒圧力が $10 \text{ kgf/cm}^2$ になるようにHFC-134a冷媒を採取し、その容器内で円盤-ベーンの組み合わせによる摩擦試験を行った。ベーンは上側に3枚1組にして放射状に取付け、回転を与えた。円盤は下部に固定し、荷重はこの円盤の下部より油圧によって与えた。

【0046】試験片は、アルミニウム(AC8A)または鉄(SUJ2)を用いた。

【0047】試験温度は80℃、1時間、回転数3,000rpmで行い、試験後のベーンの摩耗量(mg)で評価した。

【0048】

【表1】



表1

| 実施例／<br>比較例 | 基 油   | 添加剤      wt. %     | 摩耗試験による<br>ベーン摩耗量mg |     |
|-------------|-------|--------------------|---------------------|-----|
|             |       |                    | (1)                 | (2) |
| 実施例1        | エステル油 | 化合物A 0.05          | 11                  | 6.2 |
| 実施例2        | エステル油 | 化合物A 0.05, TCP 1.0 | 2.8                 | 3.2 |
| 実施例3        | エステル油 | 化合物A 5.0           | 10                  | 1.4 |
| 実施例4        | エステル油 | 化合物A 0.5           | 11                  | 2.0 |
| 実施例5        | エステル油 | 化合物B 0.5           | 12                  | 3.5 |
| 実施例6        | エステル油 | 化合物C 0.5           | 9                   | 2.5 |
| 実施例7        | エステル油 | 化合物D 0.01(有効濃度として) | 18                  | 3.2 |
| 実施例8        | PAG   | 化合物A 0.5           | 18                  | 2.2 |
| 実施例9        | PAG   | 化合物B 0.5           | 17                  | 3.8 |
| 実施例10       | PAG   | 化合物C 0.5           | 19                  | 2.7 |
| 実施例11       | PAG   | 化合物A 0.5, TCP 1.0  | 1.7                 | 2.1 |
| 実施例12       | PAG   | 化合物A 0.5, TOP 1.0  | 2.0                 | 2.0 |
| 実施例13       | PAG   | 化合物A 0.5, STA 3.0  | 4.2                 | 2.1 |
| 実施例14       | PAG   | 化合物A 0.5, MOE 3.0  | 5.1                 | 1.8 |
| 実施例15       | PAG   | 化合物D 0.01(有効濃度として) | 19                  | 4.2 |
| 実施例16       | 変性PAG | 化合物A 0.05          | 17                  | 4.6 |
| 実施例17       | 変性PAG | 化合物A 0.5           | 15                  | 2.2 |
| 実施例18       | 変性PAG | 化合物A 5.0           | 15                  | 1.8 |
| 実施例19       | 変性PAG | 化合物B 0.1           | 15                  | 3.0 |
| 実施例20       | 変性PAG | 化合物C 0.1           | 17                  | 2.8 |
| 実施例21       | 変性PAG | 化合物C 0.1, TCP 1.0  | 2.2                 | 2.7 |
| 実施例22       | 変性PAG | 化合物D 0.01(有効濃度として) | 18                  | 2.5 |
| 比較例1        | エステル油 |                    | 18                  | 21  |
| 比較例2        | エステル油 | TCP 1.0            | 11                  | 25  |
| 比較例3        | PAG   |                    | 20                  | 25  |
| 比較例4        | PAG   | TCP 1.0            | 13                  | 28  |
| 比較例5        | PAG   | OAL 3.0            | 15                  | 20  |
| 比較例6        | PAG   | MOE 3.0            | 18                  | 24  |
| 比較例7        | 変性PAG |                    | 18                  | 19  |
| 比較例8        | 変性PAG | TCP 1.0            | 10                  | 22  |

(1) ベーン (鉄 SUJ 2) 対円盤 (アルミニウム AC8A)

(2) ベーン (アルミニウム AC8A) 対円盤 (アルミニウム AC8A)

比較例2、4、8に示すように、TCPを用いると、鉄の摩耗は減少するが、アルミニウムの場合はむしろ摩耗量が増加する傾向を示す。ところが、実施例に示すように本発明に係るホウ素化合物AないしDを用いると、アルミニウムの摩耗量は極めて少なく、またTCPと併用してもアルミニウムの摩耗量が増加することなく鉄の摩耗量が減少する。

【0049】また従来からエンジン油等の油性剤あるいは摩擦調整剤として用いられているOAL、MOE等は、比較例5および6に示すようにフッ化アルカン冷媒と混合状態で使用する含酸素系基油の圧縮式冷凍機油においては添加効果がないが、本発明に係るホウ素化合物を用いると摩耗防止効果を示すことが明らかである。

【0050】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の組成物は、フッ化アルカンの存在下においても摩耗量が少ない優れた冷凍機油組成物である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 139:00

A 9159-4H

105:48

125:26

107:34)

C 1 0 N 10:02

30:06

40:30

60:14